

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-168006

(43)Date of publication of application : 04.07.1995

(51)Int.Cl.

G02B 1/11

B05D 5/06

B05D 7/24

B32B 9/00

B32B 27/00

(21)Application number : 06-251653

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1994

(72)Inventor : YAMADA YASUSHI  
YAMASHITA NATSUKO  
SUZUKI HIROKO  
NAKAMURA NORINAGA  
OKA MOTOHIRO

(30)Priority

Priority number : 05261753    Priority date : 24.09.1993    Priority country : JP

## (54) ANTIREFLECTION COATING, ANTIREFLECTION FILM AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an antireflection coating whose refractive index increases in steps from the outermost surface to a transparent base and an antireflection film.

CONSTITUTION: A layer of ultramicro powders is formed directly or via an intermediate layer over a transparent base film. The layer of ultramicro powders may be formed either by application of a dispersion liquid of ultramicro powders not containing binder resin or by application of a dispersion liquid of ultramicro powders containing a binder resin whose surface tension is weak enough so that the surface of ultramicro powders is exposed. The coating obtained completely exposes the ultramicro powders with no film of binder resin on their surface, thereby forming an uneven outermost layer in which air and the ultramicro powders intermingle. When the binder resin is used the antireflection coating comprises an air layer 1 contacted with the coating, an ultramicro powder/air layer 2 forming the outermost layer of the coating, a layer 3 of ultramicro powders, and a lowermost ultramicro powder/binder layer 4, with the refractive index of the coating increasing in a stepwise gradient from the surface to the base. Therefore, reflection of light can be prevented effectively.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-168006

(43)公開日 平成7年(1995)7月4日

(51)IntCl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

G 0 2 B 1/11

B 0 5 D 5/06

7/24

B 3 2 B 9/00

A 7717-4D

3 0 3 F 7717-4D

A 8413-4F

G 0 2 B 1/ 10

A

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-251653

(22)出願日 平成6年(1994)9月21日

(31)優先権主張番号 特願平5-261753

(32)優先日 平5(1993)9月24日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 山田 泰

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 山下 夏子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 鈴木 裕子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 光来出 良彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止膜、反射防止フィルムおよびその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 最表面から透明基板に向けて、屈折率が段階的に増加するよう変化した反射防止膜および反射防止フィルムを提供する。

【構成】 透明基材フィルム上に、直接又は中間層を介して、超微粒子層を形成する。この超微粒子層の形成には、バインダー樹脂を含まない超微粒子の分散液を塗布してもよいし、また、超微粒子の表面を露出させるような表面張力の弱いバインダー樹脂を有する超微粒子の分散液を塗布してもよい。得られた塗膜は、その表面にバインダー樹脂の被膜の無い超微粒子が完全に露出し、空気と超微粒子が混在している凹凸の最表層を形成する。反射防止膜の層構成は、バインダー樹脂を用いた例では、この膜と接している空気層1、この膜の最表層である超微粒子・空気混在層2、続いて超微粒子層3、続いて最下層の超微粒子・バインダー混在層4からなり、屈折率が表面から基板に向けて段階的に傾斜して増加している。したがって、効果的に光の反射を防止することができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 超微粒子が完全に露出して凹凸状表面となっている空気と超微粒子が混在した最表層の部分、及び該最表層に続く超微粒子からなる部分から構成された反射防止膜であり、且つ、

(2) 前記超微粒子の屈折率は、その反射防止膜が適用される基材フィルムの屈折率と同等若しくはそれよりも小さい屈折率を持ち、

(3) その反射防止膜は、最表層から下部に向かって次第にその屈折率が明確に増大していることを特徴とする反射防止膜。

【請求項 2】 (1) 超微粒子の表面が完全に露出して実質的にバインダーの皮膜のない凹凸状表面となっている空気と超微粒子が混在した最表層の部分、該最表層に続く主として超微粒子からなる部分、及び該主として超微粒子からなる部分に続く超微粒子とバインダーからなる部分から構成された反射防止膜であり、且つ、

(2) 前記バインダーは、前記超微粒子の屈折率よりも大きい屈折率を持ち、且つその反射防止膜が適用される基材フィルムの屈折率よりも小さい屈折率を持ち、

(3) その反射防止膜は、最表層から下部に向かって次第にその屈折率が明確に増大していることを特徴とする反射防止膜。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の反射防止膜の最表層上に、超微粒子の屈折率よりも低い屈折率を持つ膜を形成することを特徴とする反射防止膜。

【請求項 4】 前記超微粒子の屈折率よりも低い屈折率を持つ膜は、気相法により形成されたものである請求項 3 記載の反射防止膜。

【請求項 5】 前記バインダーは超微粒子の表面を完全に露出させる程度の表面張力の低いバインダーである請求項 2、3 又は 4 記載の反射防止膜。

【請求項 6】 前記バインダーがフッ素系樹脂である請求項 5 記載の反射防止膜。

【請求項 7】 前記超微粒子は、無機材料である請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の反射防止膜。

【請求項 8】 前記超微粒子は、 $MgF_2$  である請求項 7 記載の反射防止膜。

【請求項 9】 前記超微粒子は、 $SiO_2$  である請求項 7 記載の反射防止膜。

【請求項 10】 前記超微粒子は、表面が改質処理されたものである請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の反射防止膜。

【請求項 11】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の反射防止膜が透明基材フィルムに積層されていることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 12】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の反射防止膜が、中間層を介して透明基材フィルムに積層されていることを特徴とする反射防止フィルム。

2

【請求項 13】 前記中間層がハードコート層である請求項 12 記載の反射防止フィルム。

【請求項 14】 請求項 11、12 又は 13 記載の反射防止フィルムにおいて、透明基材フィルムの、反射防止膜が形成されている側に、接着剤層、プライマー層及び／又はハードコート層からなる他の層が形成されていることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 15】 請求項 11、12、13 又は 14 記載の反射防止フィルムの裏面に接着剤層が形成されていることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 16】 超微粒子の分散液を透明基材フィルム上に塗布することにより、超微粒子による凹凸が最表層に形成された空気と超微粒子が混在している部分と、該部分の下部には超微粒子からなる部分を有する反射防止膜を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 17】 超微粒子が分散されたバインダーであって、該超微粒子の屈折率よりも大きい屈折率を持ち、且つ該超微粒子の表面を完全に露出させるような表面張力の弱いバインダーを、透明基材フィルム上に塗布することにより、超微粒子の表面が完全に露出して凹凸が形成された空気と超微粒子が混在している最表層を形成することを特徴とする反射防止膜が形成された反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 18】 (1) 透明基材フィルム上に樹脂を主成分とする中間層を形成し、

(2) 前記中間層上に、超微粒子が分散されたバインダーであって、該超微粒子の屈折率よりも大きい屈折率を持ち、且つ該超微粒子の表面を露出させるような表面張力の弱いバインダーを塗布することにより、超微粒子の表面が完全に露出して凹凸が形成された空気と超微粒子が混在している最表層を形成することを特徴とする反射防止膜が形成された反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 19】 (1) 透明基材フィルム上に樹脂を主成分とする中間層を半硬化状態に設け、

(2) 前記半硬化状態の中間層上に、超微粒子が分散されたバインダーであって、該超微粒子の屈折率よりも大きい屈折率を持ち、且つ該超微粒子の表面を露出させるような表面張力の弱いバインダーを塗布することにより、超微粒子の表面が完全に露出して凹凸が形成された空気と超微粒子が混在している最表層を形成し、

(3) 前記半硬化状態の中間層を完全硬化させることを特徴とする反射防止膜が形成された反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 20】 中間層が、ハードコート層である請求項 18 又は 19 記載の反射防止膜が形成された反射防止フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カーブミラー、バック

ミラー、ゴーグル、窓ガラス、及びパソコン・ワープロ等のディスプレイ、その他商業用ディスプレイ等の各種表面における光の反射防止技術に関し、反射防止が必要とされる基材に添着される反射防止膜自体、その反射防止膜が透明基材フィルムに添着されることにより形成された反射防止フィルム、及びその製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】光の反射は屈折率が急変するような界面で生じるため、逆に、界面において屈折率が徐々に変化すればその反射は生じなくなる。したがって、ガラス基板に近い屈折率から徐々に空気に近い屈折率へ変化する膜ができれば、有効な反射防止効果が得られることが従来知られている。このような原理を基にした反射防止膜には、例えば、特開平 2-245702 号公報に記載されるものがあつた。該公報には、このような反射防止膜を得るために、ガラス基板と  $MgF_2$  との中間の屈折率を持つ物質、例えば  $SiO_2$  (屈折率 1.46) の超微粒子と  $MgF_2$  超微粒子を混合してガラス基板に塗布し、ガラス基板面から塗布膜表面に向かって徐々に  $SiO_2$  超微粒子の混合比を減らし、且つ  $MgF_2$  超微粒子の混合比を増やすことにより、塗布面とガラス基板との界面における屈折率変化がよりゆるやかとなり、反射防止効果を得ることが示されている。

【0003】また、特開平 5-13021 号公報には、 $MgF_2$  又は  $SiO_2$  等の低屈折率を有する超微粒子を用いた反射防止膜においては、この超微粒子が透明基板上に高密度に規則正しく配列されたときに最も小さな反射率が現れること、そして、透明基板上に形成される反射防止膜の一層中の屈折率の異なる分布は、その最表面から透明基板に向かって、空気側の超微粒子の屈折率、超微粒子側の屈折率、超微粒子とバインダーで形成される層の屈折率の種類があることが示されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開平 2-245702 号公報に記載されている反射防止膜は、混合比の異なる塗布膜を積み重ねることによって形成しており、その膜の形成が煩雑となり、またその屈折率の異なる膜を調製する際に、屈折率のコントロールも困難であつた。

【0005】また、前記特開平 5-13021 号公報の反射防止膜の最表層の超微粒子は、バインダー樹脂で覆われているために、この反射防止膜の最表面から透明基板に向けて、屈折率をゆるやかに増加させることは困難であり、そのため有効な反射効果が得られないという問題があつた。さらにこの公報に記載の反射防止膜は、反射防止層が焼き付けにより形成されており、適用する基材が耐熱性のあるものに限定されるという問題があつた。

【0006】そこで本発明は、1 コートの反射防止膜において、適用する基材が耐熱性のある基材に限定され

ず、その最表面から透明基板に向けて、屈折率が段階的に明確にゆるやかに増加するように変化した反射防止膜、その反射防止膜を有する反射防止フィルムおよびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】前記した問題点を解決するために本発明は、超微粒子が完全に露出して凹凸状表面となっている空気と超微粒子が混在した最表層の部分、及び該最表層に続く超微粒子からなる部分から構成された反射防止膜であり、且つ前記超微粒子の屈折率は、その反射防止膜が適用される基材フィルムの屈折率と同等若しくはそれよりも小さい屈折率を持ち、その反射防止膜は、最表層から下部に向かって次第にその屈折率が明確に増大していることを特徴とする反射防止膜とするものである。

【0008】また本発明は、超微粒子の表面が完全に露出して実質的にバインダーの皮膜のない凹凸状表面となっている空気と超微粒子が混在した最表層の部分、該最表層に続く主として超微粒子からなる部分、及び該主として超微粒子からなる部分に続く超微粒子とバインダーからなる部分から構成された反射防止膜であり、且つ、前記バインダーは、前記超微粒子の屈折率よりも大きい屈折率を持ち、且つその反射防止膜が適用される基材フィルムの屈折率よりも小さい屈折率を持ち、その反射防止膜は、最表層から下部に向かって次第にその屈折率が明確に増大していることを特徴とする反射防止膜とするものである。

【0009】本発明の反射防止フィルムの製造方法は、超微粒子の分散液を透明基材フィルム上に塗布することにより、超微粒子による凹凸が最表層に形成された空気と超微粒子が混在している部分と、該部分の下部には超微粒子からなる部分を有する反射防止膜を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法とするものである。

【0010】また本発明の反射防止フィルムの製造方法は、超微粒子が分散されたバインダーであつて、該超微粒子の屈折率よりも大きい屈折率を持ち、且つ該超微粒子の表面を露出させるような表面張力の弱いバインダーを、透明基材フィルム上に塗布することにより、超微粒子の表面が完全に露出して凹凸が形成された空気と超微粒子が混在している最表層を形成することを特徴とする反射防止膜が形成された反射防止フィルムの製造方法とするものである。

【0011】また本発明の反射防止フィルムの製造方法は、透明基材フィルム上に樹脂を主成分とする中間層を形成し、次いで前記中間層上に、超微粒子が分散されたバインダーであつて該超微粒子の屈折率よりも大きい屈折率を持ち且つ該超微粒子の表面を露出させるような表面張力の弱いバインダーを塗布することにより、超微粒子の表面が完全に露出して凹凸が形成された空気と超微

粒子が混在している最表層を形成することを特徴とする反射防止膜が形成された反射防止フィルムの製造方法とするものである。基材フィルムと反射防止膜との間に中間層を設けることによって、密着性及び強度を高めることができる。

【0012】前記反射防止フィルムの製造方法におい

て、透明基材フィルムに中間層を半硬化状態に設け、次いでこの半硬化状態の中間層上に、超微粒子が分散されたバインダーであって、該超微粒子の屈折率よりも大きい屈折率を持ち、且つそのバインダーは超微粒子の表面を露出させるような表面張力の弱いバインダーを塗布することにより、超微粒子の表面が完全に露出して凹凸が形成された空気と超微粒子が混在している最表層を形成し、前記半硬化状態の中間層を完全硬化させることを特徴とする反射防止膜の製造方法とするものである。このように中間層を半硬化させ、次いで完全硬化させることにより、反射防止膜を透明基材フィルムに充分に密着させることができる。

【0013】本発明の反射防止膜に含まれる超微粒子は、塗膜中に1層で細密充填された状態となっており、各超微粒子間は、最小限のバインダー量でピンポイントで接することが好ましい。

【0014】本発明において「完全に露出」とは、反射防止膜の表面において超微粒子がバインダーに覆われていない状態をいう。

【0015】図1は本発明の反射防止膜の断面を示している。図1中、1は本発明の反射防止膜が接している空気層、2は表面が空気中に露出している超微粒子と空気が混在している超微粒子・空気混在層、3は実質的に超微粒子のみからなる超微粒子層、4は超微粒子とバインダーが混在している超微粒子・バインダー混在層である。そしてこの反射防止膜は、反射を防止すべき基材に添着されている。

【0016】空気層1の屈折率は1であり、実質的に超微粒子のみからなる超微粒子層3の屈折率はこの空気層1の屈折率よりも高く、例えば、 $MgF_2$ では1.38、 $SiO_2$ では1.46であるので、空気層1と超微粒子層3の中間に位置する超微粒子・空気混在層2の屈折率は、空気層1の屈折率と超微粒子層3の屈折率の間に位置することになる。また、バインダーの屈折率は超微粒子の屈折率よりも高く設定されているので、超微粒子層3に続く超微粒子・バインダー混在層4の屈折率は、超微粒子層3の屈折率よりも高くなる。この超微粒子・バインダー混在層4が反射防止すべき基材と接される側となる。

【0017】したがって、本発明の反射防止膜の屈折率は、空気層1、超微粒子・空気混在層2、超微粒子層3、超微粒子・バインダー混在層4と段階的に増大しており、効果的に光の反射を防止することができる。

【0018】本発明の反射防止膜においては、超微粒子

が露出している反射防止膜の最表層に、超微粒子の屈折率よりも低い屈折率を有する膜をさらに形成してもよい。このような膜は、例えば、蒸着、プラズマCVD等の気相法により形成することができる。

【0019】本発明の反射防止膜に使用されるバインダーは、超微粒子の表面を覆わずに露出させることのできるような表面張力の低い樹脂を使用しなければならない。具体的には、表面張力が $10 \sim 30 \text{ dyn/cm}$ 、特に好ましくは $10 \sim 20 \text{ dyn/cm}$ のものが使用される。その理由は、この範囲を外れているとバインダーが超微粒子の表面を覆ってしまい、前記したような反射防止膜における屈折率の段階的にゆるやかな増加ができず、有効な反射防止効果が得られないからである。

【0020】このようなバインダーには、電離放射線硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂が用いられ、例えば、次のようなものが挙げられる。フッ素系樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アルキド樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコン樹脂等の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂が用いられる。前記フッ素系樹脂には、例えば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、ポリ

(パーフルオロイソブチルアクリレート)、ポリ(ペンタデカフルオロオクチルアクリレート)、ポリ(1-クロロジフルオロメチル-テトラフルオロエチルアクリレート)、ポリ(ヘプタフルオロブチルアクリレート)、ポリ(1-トリフルオロメチル-テトラフルオロエチルアクリレート)、ポリ[2-(2-トリフルオロメチル-テトラフルオロエトキシ)エチルアクリレート]、ポリ[5-(1-トリフルオロメチル-テトラフルオロエトキシ)ペンチルアクリレート]、ポリ[11-(1-トリフルオロメチル-テトラフルオロエトキシ)ウンデシルアクリレート]、ポリ[(1-トリフルオロメチル)2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート]、ポリ(パーフルオロ-tert-ブチルメタクリレート)、ポリ(1-クロロジフルオロメチル-テトラフルオロエチルメタクリレート)、ポリ(ペンタデカフルオロオクチルメタクリレート)、ポリ(テトラフルオロプロピルメタクリレート)、ポリ(1-トリフルオロメチル-テトラフルオロエチルメタクリレート)、ポリ(1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート)、ポリ(ビニリデンクロライド)、ポリ(ビニリデンフルオライド)、ポリ(スチレン-c

ーテトラフルオロプロピルメタクリレート)、ポリ  
 (オキシ-1-ペンタフルオロフェニル-1-トリフル  
 オロメチルトリフルオロエトキシメチルエチレン)、ポリ  
 (オキシ-1-フェニル-1-トリフルオロメチルト  
 リフルオロエトキシメチルエチレン)、ポリ(オキシ-  
 3-トリフルオロメチルフェノキシメチルエチレン)、  
 ポリ[オキシ-1-(3-トリフルオロメチル)フェニ  
 ル-1-トリフルオロメチルトリフルオロエトキシメチ  
 ルエチレン]、ポリ[(1-トリフルオロメチルテトラ  
 フルオロエトキシメチル)エチレン-c-オ-マレイック  
 アンヒドライド]、ポリ[1-(1-トリフルオロメチ  
 ルテトラフルオロエトキシメチル)-1-メチルエチレ  
 ン-c-オ-マレイックアンヒドライド]が挙げられる。

【0021】超微粒子の表面を覆わずに露出させるに適  
 量な、超微粒子とバインダーとの量比は、超微粒子/バ  
 インダー=10/0~1/1(特に好ましくは4/1~  
 2/1)とする。また、このようにバインダーと超微粒  
 子を混合することにより、超微粒子のバインダー中の分  
 散性が向上するので、超微粒子が均一分布した塗膜の形  
 成が可能となる。

【0022】また、バインダーが全く無く超微粒子だけ  
 で塗布する場合は、超微粒子の分散液を塗布すること  
 により塗膜を形成する。この場合には、バインダーが存在  
 しないので、超微粒子相互がピンポイントで接した状態  
 の膜となり、その表面も超微粒子の並んだ凹凸となる。

【0023】本発明において使用される低屈折率の超微  
 粒子には、 $MgF_2$ (屈折率1.38)、 $SiO_2$ (屈  
 折率1.46)、 $AlF_3$ (屈折率1.33~1.3  
 9)、 $CaF_2$ (屈折率1.44)、 $LiF$ (屈折率  
 1.36~1.37)、 $NaF$ (屈折率1.32~1.  
 34)、 $ThF_4$ (屈折率1.45~1.5)などの超  
 微粒子が挙げられる。これらの超微粒子の粒径は、1~  
 100nmが好ましく、特に、 $MgF_2$ では粒径10nm  
 前後のものが好ましい。 $SiO_2$ では粒径10~10  
 0nmが好ましい。

【0024】このような粒径とする理由は、 $MgF_2$ で  
 は、1nm未満だと製造が困難でコストが高くつき、1  
 00nm以上だと濁度が増し、透明度が低下するからで  
 ある。また、 $SiO_2$ では10nm未満だと製造が困難  
 でコストが高くなり、密着性や分散安定性が低下し、1  
 00nm以上だと濁度が増し、透明度が低下するからで  
 ある。

【0025】本発明の反射防止フィルムにおいて使用さ  
 れる高屈折率超微粒子には、例えば、 $ZnO$ (屈折率  
 1.90)、 $TiO_2$ (屈折率2.3~2.7)、 $CeO_2$ (屈折率1.95)、 $Sb_2O_5$ (屈折率1.7  
 1)、 $SnO_2$ 、 $ITO$ (屈折率1.95)、 $Y_2O_3$   
 (屈折率1.87)、 $La_2O_3$ (屈折率1.95)、 $ZrO_2$ (屈折率2.05)、 $Al_2O_3$ (屈折率1.  
 63)等が挙げられる。これらの高屈折率超微粒子のう

ち、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $CeO_2$ 等を用いることによ  
 り、本発明の反射防止フィルムにUV遮蔽効果がさらに  
 付与されるので好ましい。また、アンチモンがドーブさ  
 れた $SnO_2$  或いは $ITO$ を用いることにより、電子伝  
 導性が向上し、帯電防止効果によるホコリの付着防止、  
 或いは本発明の反射防止フィルムをCRTに用いた場合  
 の電磁波シールド効果が得られるので好ましい。高屈折  
 率超微粒子の粒径は、ハードコート層を透明とするため  
 には400nm以下であることが好ましい。

【0026】前記の高屈折率超微粒子が反射防止膜に使用  
 される場合には、その高屈折率超微粒子の含有層のさ  
 らにその上に、その高屈折率超微粒子を含有する層の屈  
 折率よりも低い屈折率の層を形成することによって、反  
 射防止効果を上げることが必要である。

【0027】低屈折率層の形成に使用される低屈折率材  
 料は上記条件を満足するものであればどのような材料で  
 もよく、無機材料、有機材料が使用できる。

【0028】低屈折率無機材料としては、例えば、 $LiF$ (屈折率1.4)、 $MgF_2$ (屈折率1.4)、 $3NaF \cdot AlF_3$ (屈折率1.4)、 $AlF_3$ (屈折率  
 1.4)、 $Na_3AlF_6$ (氷晶石、屈折率1.3  
 8)、 $SiO_x$ ( $x: 1.50 \leq x \leq 2.00$ )(屈折  
 率1.35~1.48)等の無機材料が使用される。

【0029】低屈折率無機材料で形成される膜は、硬度  
 が高く、特にプラズマCVD法で、 $SiO_x$ ( $x$ は1.  
 $50 \leq x \leq 4.00$ 、望ましくは $1.70 \leq x \leq 2.2$   
 0)の膜を形成したものは硬度が良好であり、且つハー  
 ドコート層との密着性に優れ、透明基材フィルムの熱ダ  
 メージを他の気相法に比べて低減できるので好ましい。

【0030】低屈折率有機材料には、フッ素原子の導入  
 されたポリマー等の有機物がその屈折率が1.45以下  
 と低い点から好ましい。溶剤が使用できる樹脂としてそ  
 の取扱いが容易であることからポリフッ化ビニリデン

(屈折率1.40)が挙げられる。低屈折率有機材料と  
 してこのポリフッ化ビニリデンを用いた場合には、低屈  
 折率層の屈折率はほぼ1.40程度となるが、さらに低  
 屈折率層の屈折率を低くするためにはトリフルオロエチ  
 ルアクリレート(屈折率1.32)のような低屈折率ア  
 クリレートを10重量部から300重量部、好ましくは  
 100重量部から200重量部添加してもよい。

【0031】なお、このトリフルオロエチルアクリレ  
 ートは単官能型であり、そのため低屈折率層の膜強度が十  
 分ではないので、さらに多官能アクリレート、例えば、  
 電離放射線硬化型樹脂であるジペンタエリスリトールヘ  
 キサアクリレート(略号:DPHA、4官能型)を添加  
 することが望ましい。このDPHAによる膜強度は添加  
 量が多いほど高いが、低屈折率層の屈折率を低くする観  
 点からはその添加量は少ない方がよく、1~50重量  
 部、好ましくは5~20重量部添加することが推奨され  
 る。

【0032】低屈折率層の形成方法は、高屈折率微粒子の含有層上に、さらに低屈折率の無機質材料で蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマCVD等の気相法により皮膜を単層又は多層形成するか、或いは、低屈折率の無機質材料を含有させた低屈折率樹脂組成物又は低屈折率の無機質材料を塗布し、単層又は多層の塗膜を形成して行うことができる。

【0033】本発明の反射防止膜は、前記の超微粒子とバインダーの混合物に分散媒として有機溶剤を混合することにより反射防止膜形成用塗布液を調製し、この塗布液を塗布することにより形成する。このような有機溶剤には、例えば、アルコール、ケトン、エステル、ハロゲン化炭化水素、エーテルなどがあり、特にメチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコールが好適に用いられる。

【0034】本発明において使用される超微粒子はその表面が改質処理されていてもよい。この改質処理により、各種溶剤、バインダーへの分散性の向上をはかり、また層間での密着性を改善する。このような目的のための表面改質方法には、カップリング剤による処理、SiO<sub>2</sub>でのコーティング、樹脂でのコーティング、ポリマー鎖又はオリゴマー鎖のグラフト処理、SiO<sub>2</sub>でのコーティングとポリマー鎖のグラフト処理の組合せ、微粒子分散液中でのモノマー重合によるハイブリッド化、ハイブリダーゼによる表面改質（固相反応）等が挙げられる。

【0035】本発明における超微粒子とバインダーとの混合物にさらに、超微粒子の粒径よりも小さい粒径を有する機能性超微粒子を添加してもよい。この機能性超微粒子には、導電性超微粒子等が挙げられる。反射防止のための超微粒子とこの機能性超微粒子との混合比は1/9～9/1とすることが好ましく、特に好ましくは3/7～7/3とする。

【0036】本発明の反射防止膜が適用される基材は、材質として樹脂、ガラス、金属、セラミックス等が適用でき、フィルム、シート、板又は3次元構造体に適用できる。樹脂基材として、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、アセートブチレートセルロース、ポリエーテルサルホン、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテル、トリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。超微粒子が低屈折率を有するMgF<sub>2</sub>である場合には、基材は、特に、偏光素子の保護フィルムであるトリアセチルセルロースフィルムが屈折率が1.5以下であるので好適に適用できる。また超微粒子が比較的低屈折率を有するSiO<sub>2</sub>である場合には、基材は、その屈折率が1.6近辺のポリエチレンテレフタレート、アクリル等に適用できる。

【0037】本発明における反射防止膜を形成するための塗布液は、カーテンフローコート、浸漬塗装、スピンコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング等の塗装法によって、各種基板に塗装されることによって反射防止膜の塗膜が形成される。

【0038】本発明の反射防止膜は、中間層を介して透明基材フィルムに添着されて反射防止フィルムを構成してもよい。この中間層には各種機能性、例えば、ハードコート層、帯電防止層、防湿層等を付与したものとすることができる。

【0039】前記中間層をハードコート層とする場合には、そのハードコート層を形成する樹脂には、主として紫外線・電子線によって硬化する樹脂、即ち、①電離放射線硬化型樹脂の単独、②電離放射線硬化型樹脂に粘着性を有する樹脂を混合したもの、③電離放射線硬化型樹脂に熱硬化型樹脂を混合したもの、④固相反応型電離放射線硬化型樹脂が使用される。

【0040】電離放射線硬化型樹脂：前記ハードコート層を形成する樹脂①～③に使用される電離放射線硬化型樹脂には、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエーテル樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよび反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサングリコール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を比較的多量に含有するものが使用できる。

【0041】さらに、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリn-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を混合するのが好ましい。

【0042】粘着性を有する樹脂：前記②の電離放射線硬化型樹脂に混合される粘着性を有する樹脂には、電



11

離放射線硬化型樹脂に粘性を付与するものであり、粘着剤と電離放射線硬化型樹脂との混合物から形成するのが好ましいが、電離放射線硬化型樹脂が未架橋状態で液状ではなく且つ粘性を有していればそのまま使用することができる。特に、塗膜の硬度を高く保つためにはポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等の熱可塑性樹脂が好適に使用できる。

【0043】その他の樹脂には、従来公知の粘着テープや粘着シールに使用されているものでもよく、例えば、ポリイソプレンゴム、ポリイソブチレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴム等のゴム系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル/酢酸ビニル共重合系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩素化オレフィン系樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等に適当な粘着付与剤、例えば、ロジン、ダンマル、重合ロジン、部分水添ロジン、エステルロジン、ポリテルペン系樹脂、テルペン変性体、石油系樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、フェノール系樹脂、クマロンーインデン系樹脂を適宜添加し、さらに必要に応じて軟化剤、充填剤、老化防止剤等を添加したものである。

【0044】電離放射線硬化型樹脂に粘性を有する樹脂を混合する目的は、塗膜を半硬化させ、且つ粘性を付与するためである。電離放射線硬化型樹脂に対する粘着性を有する樹脂の混合割合は、電離放射線硬化型樹脂が100重量部に対して、50重量部以下とすることが、塗膜の半硬化の目的のためには好ましい。

【0045】熱硬化型樹脂： 前記③の電離放射線硬化型樹脂に混合される熱硬化型樹脂には、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン/尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等があり、必要に応じて、添加剤として、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤、体質顔料等を添加する。前記硬化剤として通常、イソシアネートは不飽和ポリエステル系樹脂又はポリウレタン系樹脂に、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物及びアゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤が不飽和ポリエステル系樹脂によく使用される。さらに、硬化剤としてのイソシアネートは、2価以上の脂肪族又は芳香族イソシアネートが使用できる。

【0046】固相反応型電離放射線硬化型樹脂： 前記④の固相反応型電離放射線硬化型樹脂は、未架橋の状態では常温で固体であり、かつ熱可塑性、溶剤溶解性を有していながら、塗装、及び乾燥によって見かけ上、又は手で触ったときにも非流動性(指触乾燥性)であり、かつ非粘着性である塗膜を与える電離放射線硬化型樹脂を主成分とするものである。具体的には、例えば、下記の

12

(イ)、(ロ)の2種類の樹脂が例示される。また、特開平1-202492号公報にも同様な樹脂が開示されている。さらに、下記の(イ)及び(ロ)に示す樹脂を混合して用いることもでき、また、それに対してラジカル重合性不飽和単体を加えて使用することもできる。これらの樹脂には通常電離放射線硬化型樹脂に用いられる反応性希釈剤、増感剤等が添加される。また、樹脂硬化物に可撓性を付与するために非架橋性の熱可塑性樹脂を添加してもよい。

【0047】(イ) ガラス転移温度が0~250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有する樹脂。

【0048】具体的には次に列挙した単体を重合又は共重合させたものに対し、後述するa)~d)の方法によりラジカル共重合性不飽和基を導入した樹脂である。

【0049】水酸基を有する単体： 例えば、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等がある。

【0050】カルボキシル基を有する単体： 例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等がある。

【0051】エポキシ基を有する単体： 例えば、グリシジル(メタ)アクリレート等がある。

【0052】アジリジニル基を有する単体： 2-アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アリル等がある。

【0053】アミノ基を有する単体： (メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等がある。

【0054】スルホン基を有する単体： 2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等がある。

【0055】イソシアネート基を有する単体： 2,4-トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの1モル対1モルの付加物などのジイソシアネートと活性水素を有するラジカル共重合体の付加物等がある。

【0056】さらに、共重合体のガラス転移温度を調節したり、硬化膜の物性を調節したりするために、上記に列挙した各単体と次に示す化合物を共重合させることができる。このような共重合可能な単体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、g-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

13

【0057】上記の各単量体を重合、もしくは共重合させたものに対して、次のa)～d)の方法により、ラジカル重合性不飽和基を導入することによって、紫外線硬化型樹脂又は電子線硬化型樹脂等の電離放射線硬化型樹脂が得られる。

【0058】a) 水酸基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体などを縮合反応させる。

【0059】b) カルボキシル基、スルホン基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体を縮合反応させる。

【0060】c) エポキシ基、イソシアネート基又はアジリジニル基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体又はカルボキシル基を有する単量体を付加反応させる。

【0061】d) 水酸基又はカルボキシル基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、エポキシ基を有する単量体又はアジリジニル基を有する単量体又はジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル単量体の1モル対1モルの付加物を付加反応させる。

【0062】上記反応を行なうには、微量のハイドロキノノンなどの重合禁止剤を加え、乾燥空気を送りながら行なうことが望ましい。

【0063】(ロ) 融点が常温(20℃)～250℃であり、ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂。

【0064】具体的には、ステアリルアクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、トリアクリルイソシアネート、シクロヘキサジオール(メタ)アクリレート、スピログリコールジアクリレート、スピログリコール(メタ)アクリレート等がある。

【0065】本発明におけるハードコート層に使用される電離放射線硬化型樹脂の屈折率は、一般に約1.5程度で、ガラスと同程度であるが、超微粒子の屈折率よりも高く、かつ透明基材フィルムの屈折率よりも高くすることにより、反射防止効果を高め、ハードコート層と他の層との界面の反射を防ぐことができる。ハードコート層の屈折率を高める方法には、高屈折率を持つバインダー樹脂をハードコート層に使用するか、ハードコート層の屈折率よりも高い屈折率を持つ、例えば前記したような、高屈折率超微粒子をハードコート層に添加するか、或いはこれらの方法を併用する。

【0066】前記高屈折率を持つバインダー樹脂には、①芳香環を含む樹脂、②F以外のハロゲン化元素、例えば、Br、I、Cl等を含む樹脂、③S、N、P等の原子を含む樹脂等が挙げられ、これらの少なくとも一つの条件を満足する樹脂が高屈折率となるために望ましい。

【0067】前記①の樹脂の例には、ポリスチレン等のスチロール系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルカルバゾール、ビスフェノールAのポリカーボネート等が挙げられる。

14

【0068】前記②の樹脂の例には、ポリ塩化ビニル、ポリテトラブロモビスフェノールAグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0069】前記③の樹脂の例には、ポリビスフェノールSグリシジルエーテル、ポリビニルピリジン等が挙げられる。

【0070】前記したような高屈折率の超微粒子をハードコート層に添加する場合、その超微粒子の添加量は、用いる樹脂の屈折率及び用いる超微粒子の屈折率によって大幅に異なる。例えば、樹脂100重量部に対して通常30～500重量部程度である。この場合、あまり多く超微粒子を添加すると、塗膜の透明性及び強度が低下するので、これらの点を考慮する必要がある。

【0071】中間層塗膜の硬化方法： 本発明は、基材上に塗布された中間層を指触乾燥又はハーフキュア等の半硬化状態とすることにより半硬化層を形成し、その上に反射防止膜を形成する。本発明において中間層を半硬化させる理由は、完全に硬化させた中間層上に反射防止膜を形成しても、その層間の密着性が悪く、剥離等の欠陥が生じてしまうのに対して、中間層が指触乾燥又はハーフキュアの半硬化状態において、反射防止膜を形成し、その後、中間層を完全硬化させると、両塗膜の密着性が良くなるからである。

【0072】本発明で半硬化状態とは用いる樹脂の種類によって次のように分類される。

【0073】(1) 溶剤乾燥型半硬化

a. 溶剤乾燥型半硬化

通常の電離放射線硬化型樹脂に、溶剤を加えたものを塗布し、溶剤を乾燥させることによって形成される塗膜の半硬化の状態、且つ電離放射線硬化型樹脂が硬化反応を完了していない状態をいう。

【0074】前記組成のみでは十分な粘度が保てないので、溶剤乾燥型熱可塑性樹脂を加えて塗布に適した粘度に調整する。この樹脂組成物を用いて塗膜を形成した場合には、溶剤が乾燥時に離脱放散され、塗膜は半硬化状態となる。

【0075】電離放射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の種類は通常用いられるものが使用されるが、特に、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートを使用する場合、塗膜の硬度を高く保つことができる。しかも、この場合、主たる電離放射線硬化型樹脂との屈折率が近いので塗膜の透明性を損なわず、透明性において有利である。また、溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の別の例としてセルロース系ポリマーを電離放射線硬化型樹脂に加えると、透明樹脂基材としてトリアセチルセルロースを使用した場合、トリアセチルセルロースの非溶解の溶剤であるトルエンを用いて透明樹脂基材に塗布を行なっても、透明樹脂基材と塗膜樹脂との密着性を良好にすることができる。しかもトルエンは透明樹脂基材としてのトリアセチルセルロースを溶解しない性質

であるので、透明樹脂基材を白化させない。

【0076】この樹脂組成物の配合割合は、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対して熱可塑性樹脂の添加量が50重量部以下である。熱可塑性樹脂の添加量がこれ以上になると上層塗膜の硬度を高く保つことはできず、耐擦傷性が劣ってくる。

【0077】b. 固相反応型電離放射線硬化型半硬化 この半硬化とは、前記固相反応型電離放射線硬化型樹脂による半硬化の状態であり、未架橋状態において常温で固体であり、且つ、熱可塑性及び溶剤溶解性を有し、塗装及び乾燥によって見かけ上、あるいは、手で触ったときにも非流動性及び非粘性であり、電離放射線硬化型樹脂が硬化反応を完了していない状態をいう。

【0078】(2) ハーフキュア型半硬化

a. 電離放射線硬化型樹脂半架橋型半硬化 前記ハードコート層の項の①で示した通常の電離放射線硬化型樹脂を用いて塗布し、塗膜に紫外線又は電子線等の電離放射線の照射条件を調整して半架橋を行なうことにより形成される半硬化の状態をいう。

【0079】b. 電離放射線硬化型樹脂・熱硬化型樹脂ブレンド型半硬化

前記ハードコート層の項の③で示した電離放射線硬化型樹脂に熱硬化型樹脂を混合して樹脂組成物を塗布し、塗膜に熱を加えることにより形成される半硬化の状態をいう。

【0080】この樹脂組成物の配合割合は、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対して熱硬化型樹脂の添加量が50重量部以下である。その理由は熱硬化型樹脂の添加量がこれ以上になると、塗膜の硬度が低下するからである。

【0081】c. 溶剤乾燥型・ハーフキュア型複合半硬化

前記(1)の溶剤乾燥型半硬化の状態にさらに電離放射線を照射して半硬化状態とする状態をいう。この半硬化の状態は、特開平1-20249号公報に説明されている半硬化状態と同じである。

【0082】完全硬化工程：本発明における中間層を形成する塗膜の完全硬化は、電離放射線の照射によって行なう。反射防止膜が中間層上に形成される段階では、中間層の塗膜中の電離放射線硬化型樹脂は未架橋成分を含んでいるので、電離放射線を照射することによって、塗膜を完全硬化させる。

【0083】照射装置：本発明で使用される電離放射線硬化型樹脂の硬化方法は通常の電離放射線硬化型樹脂の硬化方法、即ち、電子線または紫外線の照射によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000 KeV、好ましくは100~300 KeVのエネルギー

を有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0084】他の層：本発明の反射防止フィルムには、上記に説明した各層の他に、各種機能性を付与するための層をさらに付加して設けることができる。例えば、透明基材フィルムとの接着性を向上させる等の理由で、透明基材フィルム上にプライマー層や或いは接着剤層を設けたり、また、ハード性能向上のためにハードコート層を複数層設けてもよい。上記のように透明基材フィルムとハードコート層の中間に設けられるその他の層の屈折率は、透明基材フィルムの屈折率とハードコート層の屈折率との中間の値とすることが好ましい。

【0085】他の層の形成方法は、上記のように透明基材フィルム上に直接又は間接的に塗布して形成してもよく、また透明基材フィルム上にハードコート層を転写により形成する場合には、予め転写フィルム上に形成したハードコート層上に、他の層を塗布して形成し、その後、透明基材フィルムに転写してもよい。

【0086】本発明の反射防止フィルムの下面には、粘着剤が塗布されていてもよく、この反射防止フィルムは反射防止すべき対象物、例えば、偏光素子に貼着して用いることができる。

【0087】偏光板及び液晶表示装置：偏光素子に本発明の反射防止フィルムをラミネートすることによって、反射防止性の改善された偏光板とすることができる。この偏光素子には、よう素又は染料により染色し、延伸してなるポリビニルアルコールフィルム、ポリビニルホルマールフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体系ケン化フィルム等の透明基材フィルムを用いることができる。この透明基材フィルムと偏光素子のラミネート処理にあたって、接着性を増すため及び静電防止のために、透明基材フィルムが例えば、トリアセチルセルロースフィルムである場合には、トリアセチルセルロースフィルムにケン化処理を行う。このケン化処理はトリアセチルセルロースフィルムにハードコートを施す前または後のどちらでもよい。

【0088】図2に本発明の反射防止フィルムが使用された偏光板の一例を示す。図2中、10は本発明の反射防止フィルムであり、反射防止膜5、ハードコート層等の中間層6、透明基材フィルム(例えば、トリアセチルセルロースフィルム)7から構成される。該反射防止フィルム10が偏光素子8上にラミネートされており、一方、偏光素子8の他面には透明基材フィルム7がラミネートされている。また、偏光素子8の両面に本発明の反射防止フィルム10がラミネートされてもよい。

【0089】図3に本発明の反射防止フィルム10が使用された液晶表示装置の一例を示す。液晶表示素子9上に、図2に示した偏光板、即ち、透明基材フィルム7/

17

偏光素子 8 / 反射防止フィルム 10 (透明基材フィルム 7 / 中間層 6 / 反射防止膜 5) からなる層構成の偏光板がラミネートされており、また液晶表示素子 9 の他方の面には、透明基材フィルム 7 / 偏光素子 8 / 透明基材フィルム 7 からなる層構成の偏光板がラミネートされている。なお、STN型の液晶表示装置には、液晶表示素子 9 と偏光板との間に、位相差板が挿入される。

【0090】

【実施例】

【実施例 1】 ポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物からなる電離放射線硬化型樹脂 (EXG: 商品名: 大日精化製) 100 重量部に対して、熱可塑性樹脂としてポリメタクリル酸メタクリレートを 50 重量部添加して塗料組成物を調製した。この下層塗膜用塗料を厚さ 80  $\mu\text{m}$  のトリアセチルセルロースフィルム (FT-UV-80: 商品名: 富士写真フィルム (株) 製) の表面に膜厚 7  $\mu\text{m}$  (乾燥時) となるようにパーコーターを用いて塗布した。その上にテトラフルオロアクリレート (ビスコート 4F: 商品名: 大阪有機化学製) 100 重量部に対してフッ化マグネシウムゾル (MFS-10P: 商品名: 日産化学工業製) を 50 重量部添加して調製した塗料組成物をイソプロパノールで希釈した後、膜厚 0.12  $\mu\text{m}$  (乾燥時) となるようにパーコーターを用いて塗工した。塗膜を乾燥して溶剤を離脱させ、さらに 175 KeV で加速した電子線を 5 Mrad のエネルギーで照射することにより、上層塗膜と下層塗膜を同時に完全に硬化させた。

【0091】 本実施例 1 で得られた反射防止膜は波長 350~700 nm の光線で、約 4% 透過率が向上し、反射が減少した。

【0092】 【実施例 2】 ポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物からなる電離放射線硬化型樹脂 (EXG: 商品名: 大日精化製) 100 重量部に対して、熱可塑性樹脂としてポリメタクリル酸メタクリレートを 50 重量部添加して塗料組成物を調製した。この下層塗膜用塗料を厚さ 100  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルム (HP-7: 商品名: 帝人製) の表面に膜厚 10  $\mu\text{m}$  (乾燥時) となるようにパーコーターを用いて塗布した。その上にテトラフルオロアクリレート (ビスコート 4F: 商品名: 大阪有機化学製) 20 重量部に対してコロイダルシリカ (スノーテックス: 商品名: 日産化学工業製) を 100 重量部添加して調製した塗料組成

18

物をメチルエチルケトンで希釈した後、膜厚 0.12  $\mu\text{m}$  (乾燥時) となるようにパーコーターを用いて塗工した。塗膜を乾燥して溶剤を離脱させ、さらに 175 KeV で加速した電子線を 5 Mrad のエネルギーで照射することにより、上層塗膜と下層塗膜を同時に完全に硬化させた。

【0093】 本実施例 2 で得られた反射防止膜は波長 350~700 nm の光線で、約 6% 透過率が向上し、反射が減少した。

【0094】

【発明の効果】 本発明の反射防止膜は、その最表面からその反射防止膜が貼着される基材へ向かって、その屈折率が段階的に傾斜的にゆるやかに増加しているため、外部からの光の反射を効果的に防止することができる。

【0095】 本発明の反射防止膜を形成する反射防止フィルムの製造方法は、1 コートの処理でその最表面からその反射防止膜が貼着される基材へ向かって反射防止膜の屈折率を段階的に傾斜的にゆるやかに増加させることができるので、簡単な製造方法で効果的な反射防止膜および反射防止フィルムを製造することができる。

【0096】 本発明の反射防止膜は、半硬化状態の中間層上に形成され、さらにこの中間層が完全硬化されるので、基材と密着性が充分である。また、中間層をハードコート層とすることができるので、耐久性のある反射防止膜が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の反射防止膜の断面図である。

【図 2】 本発明の反射防止フィルムが使用された偏光板の一例を示す。

【図 3】 本発明の反射防止フィルムが使用された液晶表示装置の一例を示す。

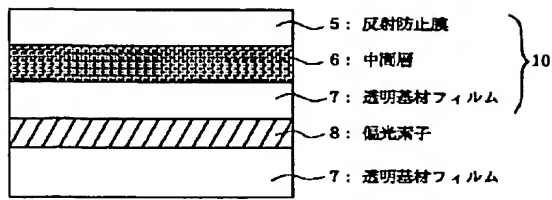
【符号の説明】

- |    |               |
|----|---------------|
| 1  | 空気層           |
| 2  | 超微粒子・空気混在層    |
| 3  | 超微粒子層         |
| 4  | 超微粒子・バインダー混在層 |
| 5  | 反射防止膜         |
| 6  | 中間層           |
| 7  | 透明基材フィルム      |
| 8  | 偏光素子          |
| 9  | 液晶表示素子        |
| 10 | 反射防止フィルム      |

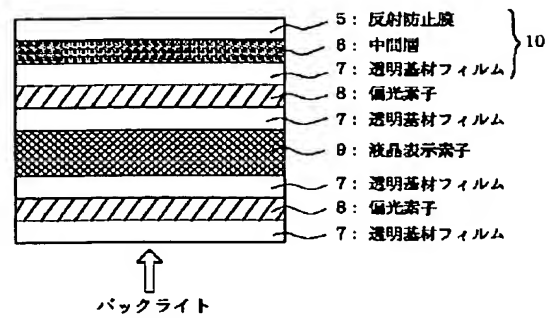
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
B 3 2 B 27/00

識別記号 庁内整理番号  
N 8413-4F

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 中村 典永  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号  
大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 岡 素裕  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号  
大日本印刷株式会社内

BEST AVAILABLE COPY